

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-171571

(P2008-171571A)

(43) 公開日 平成20年7月24日 (2008.7.24)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>HO 1 B</b> 1/12 (2006.01)	HO 1 B 1/12 Z	4 J 0 3 2
<b>CO 8 G</b> 61/12 (2006.01)	CO 8 G 61/12	
<b>HO 1 G</b> 9/058 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 A	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2007-853 (P2007-853)  
 (22) 出願日 平成19年1月6日 (2007.1.6)

(71) 出願人 000228578  
 日本ケミコン株式会社  
 東京都品川区大崎五丁目6番4号  
 (71) 出願人 304021417  
 国立大学法人東京工業大学  
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号  
 (72) 発明者 柿本 雅明  
 東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大  
 学法人東京工業大学内  
 (72) 発明者 野上 勝憲  
 東京都品川区大崎5丁目6番地4号 日本  
 ケミコン株式会社内  
 Fターム(参考) 4J032 BA03 BA13 BD02

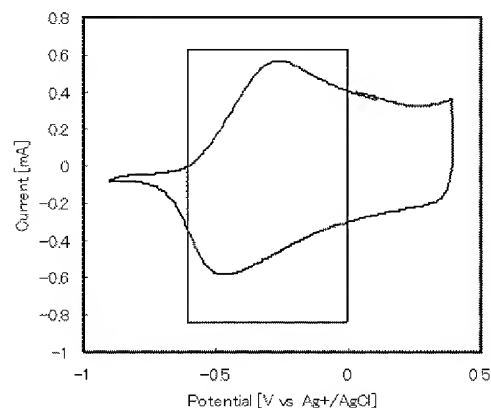
(54) 【発明の名称】 導電性高分子

(57) 【要約】

【課題】 クーロン効率の良好な導電性高分子を提供する。

【解決手段】 本発明の導電性高分子は、分岐ポリマー、なかでもハイパーブランチポリマーをドーパントとしている。分岐ポリマーは、ポリピロール等の高分子にドーパし、分岐ポリマーアニオンが高分子鎖にからみあって、ドーパントが抜けにくく、アニオンサイトが発生しにくいので、電解質のカチオン交換による酸化還元反応（レドックス反応）を生じる導電性高分子を形成する。そして、導電性高分子のイオンの吸脱着の応答性が良好であるため、クーロン効率が従来の導電性高分子よりも向上する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

分岐ポリマーイオンをドーパントとする導電性高分子。

## 【請求項2】

分岐ポリマーイオンがハイパーブランチポリマーイオンである請求項1記載の導電性高分子。

## 【請求項3】

ハイパーブランチポリマーイオンの分子量が1000～8000である請求項2記載の導電性高分子。

## 【請求項4】

ハイパーブランチポリマーイオンがAB2モノマーからなるハイパーブランチ芳香族ポリエーテルスルホン酸アニオンである請求項3記載の導電性高分子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規な導電性高分子に関し、特にp-ドーピングをともなうカチオン交換のクーロン効率の良好な導電性高分子に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、地球の環境問題などから、エンジン駆動であるガソリン車やディーゼル車に代わり、電気自動車やハイブリッド車への期待が高まっている。これらの電気自動車やハイブリッド車では、モーターを駆動させるための電源としては、高エネルギー密度かつ高出力密度特性を有する電気化学素子が用いられる。このような電気化学素子としては、二次電池、電気二重層キャパシタがある。

## 【0003】

しかしながら、二次電池では出力性能が不足しており、電気二重層キャパシタでは容量が不足しているという問題点がある。これを解決する電極材料として導電性高分子を用いた電極材料が提案されている。これは導電性高分子に対する電解質イオンのドーブ反応及び脱ドーブ反応を原理としている。このような導電性高分子としては、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピリジン等が研究されている。

## 【0004】

これらのなかで、p-ドーピングをともなうカチオン交換のクーロン効率の良好な導電性高分子として、ナフタレンスルホン酸アニオン、ポリスチレンスルホン酸アニオンをドーパントとする導電性高分子が検討されている（非特許文献1、非特許文献2）。

【非特許文献1】S. Suematsu, Y. Oura, H. Tsujimoto, H. Kannno, K. Noi. *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 3813-3821

【非特許文献2】C. Weidlich, K.-M. Mangold, K. Juttner, *Electrochim. Acta* 50(2005) 1547-1552

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、これらの導電性高分子においても、クーロン効率は十分でないという問題点があった。

## 【0006】

そこで、本発明は、これらの導電性高分子よりさらにクーロン効率の良好な電極活物質を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明の導電性高分子は、分岐ポリマーイオンをドーパントとすることを特徴とする。

## 【0008】

さらに、前記分岐ポリマーイオンがハイパーブランチポリマーイオンであることを特徴とする。

【0009】

また、ハイパーブランチポリマーイオンの分子量が1000～8000であることを特徴とする。

【0010】

そして、ハイパーブランチポリマーイオンがAB2モノマーからなるハイパーブランチ芳香族ポリエーテルスルホン酸アニオンであることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

これらの分岐ポリマーは、ポリピロール等の高分子にドーピングして、電解質カチオンの交換による酸化還元反応（レドックス反応）を生じる導電性高分子を形成する。そして、この際の、カチオンのクローン効率は従来の導電性高分子よりも向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のドーパントとして用いる分岐ポリマーイオンの母体となる分岐ポリマーは、デンドリティックポリマーとも呼ばれ、三次元的に分岐構造を有するポリマーである。この分岐ポリマーとしては、デンドリマー、リニアデンドリティックポリマー、デンドリグラフトポリマー、ハイパーブランチポリマー、スターハイパーブランチポリマー、ハイパーグラフトポリマーを挙げることができる。

【0013】

これらの分岐ポリマーの構造は、下式(1)の分岐度(degree of branching :DB)であらわされる。

$$DB = (D + T) / (D + L + T) \quad (1)$$

ここで、D、L及びTはそれぞれデンドリティックユニット数、リニアユニット数及びターミナルユニット数である。デンドリマーの場合、基本的にはリニアユニットは無いのでL=0と成りDBは1と成るのに対し、AB2型モノマーから構成されたハイパーブランチポリマーは統計的に反応率の増加に伴いリニアユニットはデンドリティックユニットとターミナルユニットの和に等しくなり、0.5に近づく。(図4)

【0014】

これらのなかでも、導電性高分子のドーパントとしては、ランダムに分岐していてポリマー内部にも分岐鎖があり、分岐鎖の熱振動によるカチオンの移動の良好なハイパーブランチポリマーが好適である。

【0015】

ハイパーブランチポリマーは、一分子中に2種類の置換基を合計3個以上有する多官能性モノマー、いわゆるAB<sub>x</sub>型モノマーの自己縮合、もしくは一分子中に開始剤部位を有するビニルモノマーの連鎖重合により合成される高分子化合物である。ここでA、Bは互いに縮合反応することができる置換基を表し、Xはモノマー1分子中の官能基Bの個数を表し、2個、3個もしくはそれ以上の数を示す。

【0016】

本発明のドーパントをドーピングする高分子としては、チオフェン、ピロールおよびその誘導体を挙げることができる。

【0017】

本発明の導電性高分子においては、ドーパントである分岐ポリマーアニオンが高分子鎖にからみあって、ドーパントが抜けにくく、アニオンサイトが発生しにくいので、カチオン交換を生じる。

【0018】

そして、分岐ポリマーの場合は、リニアポリマーと比較して、末端に多数のアニオンを有しており、効率よく導電性高分子にドーピングする。さらに、分子内に酸素ドメインがあったり、分子鎖のブランチングがあるため、高分子内でのイオン拡散性（特にカチオンの

拡散性)が良好であり、その結果、高分子のイオンの吸脱着の応答性が良好であるため、クーロン効率が向上している。また、粘性が低く、溶媒に溶けやすいことから、ハンドリング性が良好である。

【0019】

さらに、AB2モノマーからなるハイパーブランチ芳香族ポリエーテルスルホン酸アニオンの場合は、多数の末端スルホン酸基を有するので、単独にスルホン酸として存在するサイトも数多くある可能性が強く、それによって親水性が増すことによって、クーロン効率が向上しているものと考えられる。ここで、クーロン効率とは酸化電流と還元電流の比率であらわし、この場合はカチオンの出入りのしやすさの目安となる。

【実施例】

【0020】

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0021】

(実施例)

ディーンスターク抽出器、還流冷却管及び窒素導入間を備えた三口フラスコに窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、炭酸カリウム、ジメチルスルホキシド及びトルエンを加えた。加熱、攪拌した後抽出器を用いてトルエンの共沸蒸留により水を完全に除去し、室温まで冷却し2,6-ジクロロベンゾニトリルを加えて加熱、反応させた。反応溶液をろ別回収後、ろ液をクロロホルムに投入して、精製した沈殿物をろ別回収し、これをメタノールで還流洗浄を行い白色粉末を得た後に水による再結晶を行い2,6-ビス(p-ナトリウムスルフォフェノキシ)ベンゾニトリル(AB2モノマー)を得た。得られたAB2モノマーを<sup>1</sup>H NMRとIRスペクトルにて確認した。

【0022】

次いで、窒素導入管を備えた還流管をつけた三口フラスコに五酸化二リンとメタンスルホン酸を加え、3時間攪拌した後に、AB2モノマーを投入し加熱、反応を行った。反応終了後、室温にまで冷却し水に投入し透析膜を用いて低分子成分を取り除いた。反応物をエバポレータで減圧乾燥し、赤褐色のハイパーブランチ芳香族ポリエーテルスルホン(HBPES)を得た。得られたHBPESはIRで確認した。

【0023】

0.1Mのピロール水溶液にHBPESのナトリウム塩を0.1M溶解し、電解重合を行ない、ポリピロールを得た。

【0024】

(比較例1)

実施例のHBPESにかえて、1-ナフタレンスルホン酸(1NS)を用いて、同様にポリピロールを得た。

【0025】

(比較例2)

実施例のHBPESにかえて、ポリスチレンスルホン酸(PSS)を用いて、同様にポリピロールを得た。

【0026】

これらのポリピロールについて、サイクリックボルタモグラムを測定した。それぞれを図1、図2、図3に示す。

【0027】

比較例1においては、アニオン交換のピークもカチオン交換のピークも認められていない。これに比べて、実施例、比較例2においては、アニオン交換を示すピークは認められなかったが、カチオン交換を示すピークが-0.3~0.8V(vs. Ag+/AgCl)付近に観測されている。

【0028】

次いで、枠で囲ったそれぞれの領域内でのアニオン及びカチオンの酸化及び還元ピークの電荷量を計算した結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	酸化 [C]	還元 [C]	クーロン効率 [%]
実施例	4.6	5.4	86
比較例2	5	6.7	75

【0030】

(表1) から分かるように、実施例は比較例2に比べて、10%以上の高いクーロン効率を示している。

【0031】

以上のように、本発明の導電性高分子は、カチオン交換による酸化還元反応(レドックス反応)を生じ、この際のカチオンのクローン効率は従来の導電性高分子よりも向上することが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0032】

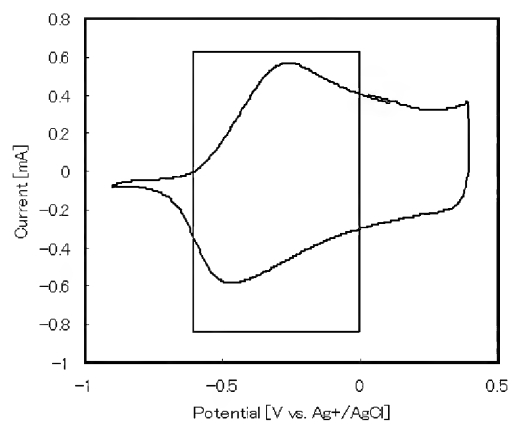
【図1】 図1は、本発明の実施例のサイクリックボルタモグラムである。

【図2】 図2は、本発明の比較例1のサイクリックボルタモグラムである。

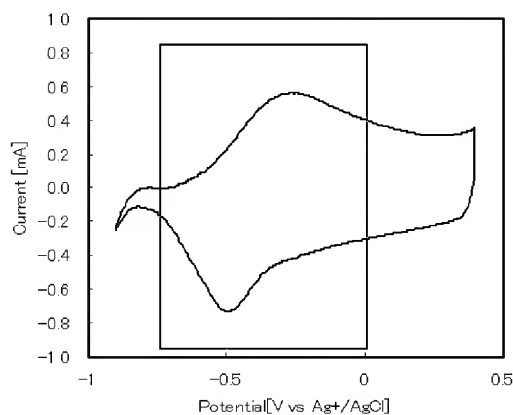
【図3】 図3は、本発明の比較例2のサイクリックボルタモグラムである。

【図4】 図4は、本発明で用いる分岐ポリマーの概念図である。

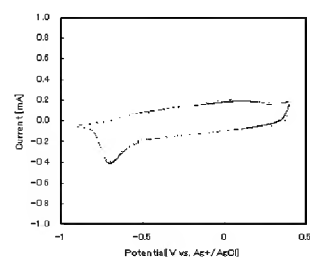
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

